

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289175

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-084751

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.2001

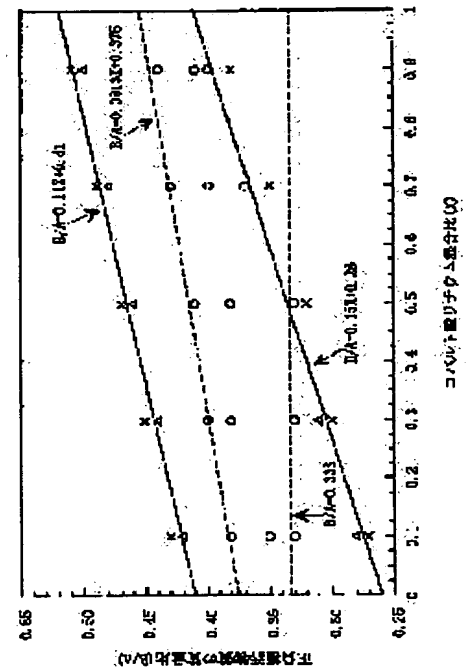
(72)Inventor : SUNAKAWA TAKUYA
MIYAMOTO KIKUZO
TAKAHASHI MASATOSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery wherein the mixing amount of a positive electrode active material is optimized even if a mixture positive electrode active material in which lithium cobalt compound is mixed with spinel type lithium manganate is used, while the mass ratio between the mixture positive electrode active material and a negative electrode active material is optimized, for improved discharge capacity and cycle characteristics.

SOLUTION: Related to the positive electrode, a positive electrode mixture whose main component is a mixture positive electrode active material in which lithium cobalt compound is mixed with spinel type lithium manganate is held by a positive electrode collector. The mass ratio (B/A) between a mass A of positive electrode active material and mass B of negative electrode active material is regulated to be within the range of $0.15X+0.263 \leq B/A \leq 0.11X+0.41$, where A is mass of the positive electrode active material per a unit area of the positive electrode, B is mass of the negative electrode active material per a unit area of the negative electrode, and X is mass ratio of lithium cobalt compound in the mixture positive electrode active material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP 2002-289175

"Lithium secondary battery"

[0015]

As for lithium cobalt oxides, similar results can be obtained when using lithium cobalt oxides represented by the general formula: $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (wherein M is at least one element selected from B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y and Rh, and wherein $0 \leq x \leq 0.1$). Among them, in order to have particularly excellent discharge characteristics, it is preferable to use lithium cobalt oxides containing Cr, Mn, Al and Ti.

[0021]

3. Preparation of Negative Electrode

95 parts by mass of a natural graphite powder (with Lc value of not less than 150 Å and d value of not more than 3.38 Å) and 5 parts by mass of a powder of polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binding agent were mixed together to prepare a negative electrode material mixture. Next, N-methyl pyrrolidone (NMP) was added to this mixture to prepare a negative electrode slurry. Subsequently, this negative electrode slurry was applied onto both sides of a negative electrode current collector (copper foil) having a thickness of 18 μm by a doctor blade method, thereby to form a negative electrode material mixture layer on both sides of the negative electrode current collector. Herein, when forming the negative electrode material mixture layer, the amount of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

slurry applied was adjusted to have a mass B per unit area of the negative electrode as shown in Table 3 below. These were dried and rolled with a compressing roller to a predetermined thickness to have a filling density of 1.56 g/cm^2 , and were then cut into a predetermined size (for example, width of 42 mm and length of 300 mm) to obtain negative electrodes x1 to x29.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Table 7]

Battery	Ratio X of lithium cobalt oxide	Positive electrode	Mass A (g/m ²) of positive electrode active material	Negative electrode	Mass B (g/m ²) of negative electrode active material	Mass ratio B/A	Capacity maintenance rate (%)
A7	0.1	a2	480	x3	130	0.27	82.7
A8	0.1	a2	480	x4	135	0.28	87.6
A9	0.1	a2	480	x8	160	0.33	88.8
A10	0.1	a2	480	x10	170	0.35	91.8
A11	0.1	a2	480	x13	183	0.38	91.8
A12	0.1	a2	480	x18	200	0.42	84.6
A13	0.1	a2	480	x19	206	0.43	80.2
B7	0.3	b2	480	x5	142	0.30	80.4
B8	0.3	b2	480	x6	147	0.31	85.5
B9	0.3	b2	480	x8	160	0.33	91.3
B10	0.3	b2	480	x12	180	0.38	89.8
B11	0.3	b2	480	x14	190	0.40	88.9
B12	0.3	b2	480	x20	210	0.44	86.4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

B13	0.3	b2	480	x22	215	0.45	82.2
C7	0.5	c2	480	x7	155	0.32	82.0
C8	0.5	c2	480	x8	160	0.33	88.1
C9	0.5	c2	480	x12	180	0.38	91.5
C10	0.5	c2	480	x16	197	0.41	91.6
C11	0.5	c2	480	x24	220	0.46	84.9
C12	0.5	c2	480	x25	225	0.47	81.9

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Table 8]

Battery	Ratio X of lithium cobalt oxide	Positive electrode	Mass A (g/m ²) of positive electrode active material	Negative electrode	Mass B (g/m ²) of negative electrode active material	Mass ratio B/A	Capacity maintenance rate (%)
D6	0.7	d2	480	x10	170	0.35	83.4
D7	0.7	d2	480	x11	176	0.37	91.3
D8	0.7	d2	480	x14	190	0.40	90.1
D9	0.7	d2	480	x19	206	0.43	90.1
D10	0.7	d2	480	x26	230	0.48	86.9
D11	0.7	d2	480	x27	235	0.49	82.6
E7	0.9	e2	480	x13	183	0.38	80.3
E8	0.9	e2	480	x14	190	0.40	89.8
E9	0.9	e2	480	x16	197	0.41	90.8
E10	0.9	e2	480	x21	213	0.44	89.1
E11	0.9	e2	480	x28	240	0.50	87.0
E12	0.9	e2	480	x29	246	0.51	81.4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

D2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-289175
(P2002-289175A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002.10.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9 D 5 H 0 5 0
	4/58	4/58	Z
	10/40	10/40	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-84751(P2001-84751)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 宮本 吉久三

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)

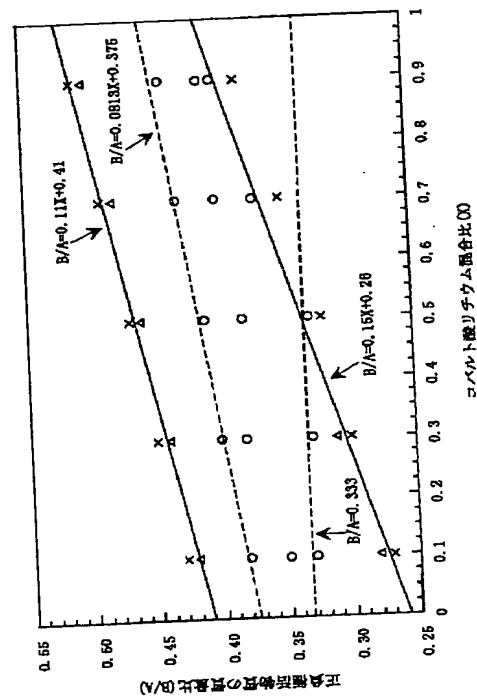
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 コバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムが混合された混合正極活物質を用いても、正極活物質の混合量を最適化するとともに、この混合正極活物質と負極活物質の質量割合を最適化して、放電容量およびサイクル特性が向上したリチウム二次電池を得られるようにする。

【解決手段】 正極はコバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとが混合された混合正極活物質を主体とした正極合剤が正極集電体に保持されており、この正極の単位面積当たりの正極活物質の質量をAとし、負極の単位面積当たりの負極活物質の質量をBとし、かつ混合正極活物質中のコバルト酸リチウムの質量比をXとした場合に、正極活物質の質量Aに対する負極活物質の質量Bの質量割合 (B/A) が $0.15X + 0.263 \leq B/A \leq 0.11X + 0.41$ の範囲になるように規制している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含有する正極と、黒鉛を負極活物質として含有する負極と、非水電解質とを備えたリチウム二次電池であって、

前記正極はコバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとが混合された混合正極活物質を主体とした正極合剤が正極集電体に保持されており、

前記正極の単位面積当たりの混合正極活物質の質量をAとし、前記負極の単位面積当たりの負極活物質の質量をBとし、前記混合正極活物質中の前記コバルト酸リチウムの質量比をXとした場合に、

前記正極活物質の質量Aに対する前記負極活物質の質量Bの質量割合 (B/A) が $0.15X + 0.26 \leq B/A \leq 0.11X + 0.41$ の範囲になるように規制されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記負極の単位面積当たりの負極活物質の質量Bが $160 \leq B \leq 39X + 180$ の範囲になるように規制されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 正極合剤層の厚みをa (μm) とし、負極合剤層の厚みをb (μm) とした場合に、前記正極合剤層の厚みaに対する前記負極合剤層の厚みbの割合 (b/a) が $0.29X + 0.5 \leq b/a \leq 0.25X + 0.95$ の範囲になるように規制されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記スピネル型マンガン酸リチウムは組成式が $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0.54 \leq (1+X) + Z / (2-Y) \leq 0.62$ で、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ で、 $Y \leq 0.5$ で、 $0 \leq Z \leq 0.1$ である) で表されることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ で表されるスピネル型マンガン酸リチウムのMはAlまたはMgであることを特徴とする請求項4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ で表されるスピネル型マンガン酸リチウムは $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記コバルト酸リチウムは組成式が $\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq X \leq 0.1$ である) で表されることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載

のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を含有する正極と、黒鉛を負極活物質として含有する負極と、非水電解質とを備えたリチウム二次電池に係わり、特に、正極活物質と負極活物質の質量割合の最適化に関する。

【0002】

10 【従来の技術】近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な黒鉛を負極活物質とし、リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウム含有マンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池が、小型軽量でかつ高容量な電池として実用化されるようになった。

20 【0003】ところで、正極にリチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2) を用い、負極に黒鉛を用いたリチウム二次電池においては、充電されるに伴って正極合剤層および負極合剤層が共に膨張し、放電するに伴って正極合剤層および負極合剤層が共に収縮するため、充電時においては正極合剤層および負極合剤層の圧力が増加して、電解液の一部がこれらの合剤層から搾り出されるという現象が生じる。このような現象を生じると、充放電を繰り返すに伴って容量が低下してサイクル特性が劣化するという問題を生じた。また、この正極合剤層および負極合剤層の膨張・収縮は、活物質質量が多くなるほど顕著になる。

30 【0004】一方、充電時に正極合剤層および負極合剤層が膨張すると、これらの合剤層と各集電体 (活物質保持体) との密着性が低下することとなるが、正極合剤層および負極合剤層が共に膨張するため、正負極間の対向圧力が増大する。これにより、正極合剤層および負極合剤層が各集電体に押し付けられるようになって、各集電体から正極合剤層あるいは負極合剤層が剥離することが抑制されることとなる。このことから、正極活物質および負極活物質質量を必要以上に少なくすると、逆に、充電時において、正極合剤層および負極合剤層が各集電体から剥離することを抑制することができなくなるため、これらの活物質質量を必要以上に減少させることは不適当である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらのことを考慮すると、正極活物質と負極活物質を調整してこれらの活物質を適度にバランスさせれば、放電容量とサイクル特性が調和した特性を兼ね備えたリチウム二次電池が設計できることとなる。そこで、充電時に収縮し、放電時に膨張する性質を有するスピネル型結晶構造を有するリチウム含有マンガン酸化物 (LiMn_2O_4 : 以下では

スピネル型マンガン酸リチウムという)と、充電時に膨張し、放電時に収縮する性質を有するリチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2 :以下ではコバルト酸リチウムという)とを混合した混合正極活物質を用いることが特開平4-171660号公報にて提案されるようになった。

【0006】この特開平4-171660号公報にて提案された正極においては、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを混合して用いることで、コバルト酸リチウムのみを用いた正極よりも充放電による膨張収縮が少なくなる。このため、充電時において、正極合剤層および負極合剤層の膨張に起因する電解液の搾り出し現象を軽減することが可能となる。しかしながら、充電時において、正極合剤の膨張が少なくなると、負極合剤の膨張に起因する集電体からの剥離が抑制できなくなるといった問題を生じた。

【0007】そこで、正極活物質および負極活物質を増やすようにして、充電時に負極合剤層をより膨張させるようにすると、負極合剤層の集電体からの剥離を抑制できるようになる。また、正極活物質および負極活物質量の増加量を調整することにより、充電時の電解液の搾り出し現象を抑制することが可能になる。しかしながら、負極活物質が多くなると、充放電に伴う負極合剤層の厚みの変化も大きくなるため、充電状態では正負極に適度の対向圧力を付与することが可能となるが、反面、放電状態では負極の収縮が大きくなるため、正負極に適度の対向圧力を付与することが困難になるという問題を生じた。

【0008】本発明は上記問題点を解消するためになされたものであって、コバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとが混合された混合正極活物質を用いても、混合正極活物質の配合量を最適化するとともに、この混合正極活物質と負極活物質の質量割合を最適化して、放電容量およびサイクル特性が向上したリチウム二次電池を得られるようにすることを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記目的を達成するため、本発明のリチウム二次電池においては、正極はコバルト酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとが混合された混合正極活物質を主体とした正極合剤が正極集電体に保持されており、この正極の単位面積当たりの正極活物質の質量をAとし、負極の単位面積当たりの負極活物質の質量をBとし、かつ混合正極活物質中のコバルト酸リチウムの質量比をXとした場合に、正極活物質の質量Aに対する負極活物質の質量Bの質量割合(B/A)が $0.15X+0.26 \leq B/A \leq 0.11X+0.41$ の範囲になるように規制している。

【0010】正極活物質に対する負極活物質の質量割合

B/A が $0.15X+0.26$ より少なくなると、正極活物質量に対して負極活物質量が相対的に少なくなるため、充電時の正負極活物質の膨張の度合いが少なくなる。これは、正極においては、充電時にコバルト酸リチウムは膨張する反面、スピネル型マンガン酸リチウムは収縮して膨張が相殺されるとともに、負極においては、活物質量が少なくなったことで膨張が少なくなったことによる。この結果、充電時の正極と負極の対向圧力が低下して、負極合剤層と負極集電体との密着性が低下するためにサイクル特性が低下する。また、正極活物質に対する負極活物質の質量比 B/A が $0.11X+0.41$ より多くなると、正極活物質量に対して負極活物質量が相対的に多くなるため、負極合剤層の充放電による体積変化が大きくなって、放電時の正極と負極の対向圧力が必要以上に大きくなり、電解液が搾り出されることによりサイクル特性が低下する。

【0011】このため、コバルト酸リチウムの混合比をXとした場合の正極活物質に対する負極活物質の質量比 B/A は、 $0.15X+0.26 \leq B/A \leq 0.11X+0.41$ の関係を有する範囲に規制することが望ましい。ここで、正極の単位面積当たりの正極活物質量を 430 g/m^2 ($A=430$)として実験を行った結果、 $0.372 \leq B/A \leq 0.0907X+0.419$ の関係を有する範囲に規制することがさらに望ましいことが分かった。この場合、正極活物質量は 430 g/m^2 ($A=430$)であるから、 $160 \leq B \leq 39X+180$ という関係が得られる。

【0012】また、正極の単位面積当たりの正極活物質量を 480 g/m^2 ($A=480$)として実験を行った結果、 $0.333 \leq B/A \leq 0.0813X+0.375$ の関係を有する範囲に規制することがさらに望ましいことが分かった。この場合は、正極活物質量は 480 g/m^2 ($A=480$)であるから、 $160 \leq B \leq 39X+180$ という関係が得られる。即ち、負極活物質の単位面積当たりの質量Bを $160 \leq B \leq 39X+180$ という関係が得られるように規制すれば、正極活物質の単位面積当たりの質量Aを変化させても、正極と負極の対向圧力がより適正な範囲に維持されるということが出来る。

【0013】また、正極合剤層の厚みをa(μm)とし、負極合剤層の厚みをb(μm)とした場合に、正極合剤層の厚みaに対する負極合剤層の厚みbの割合(b/a)が $0.29X+0.50 \leq b/a \leq 0.25X+0.95$ の関係を有する範囲に規制すると、正極と負極の対向圧力がより適正な範囲に維持されてサイクル特性が向上するので望ましい。

【0014】なお、本発明に用いるスピネル型マンガン酸リチウムは、組成式が $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{MzO}_4$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W,

Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0.54 \leq ((1+X)+Z)/(2-Y) \leq 0.62$ で、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ で、 $Y \leq 0.5$ で、 $0 \leq Z \leq 0.1$ である)で表される組成のものであれば同様な結果が得られるが、このうち、特に優れた高温特性(高温での充放電サイクル、高温保存性等)を示すためには、Mg添加系あるいはAl添加系のものを用いるのが望ましい。

【0015】また、コバルト酸リチウムとしては、組成式が $LiCo_{1-x}MxO_2$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq X \leq 0.1$ である)で表されるコバルト酸リチウムを用いれば、同様な結果が得られるが、このうち、特に優れた放電特性を示すためには、Cr添加系、Mn添加系、Al添加系、Ti添加系のものを用いるのが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】について、本発明の実施の形態を以下に説明する。

1. 混合正極活物質の作製

まず、正極活物質として、平均粒径が $5\mu m$ のコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)粉末と、平均粒径が $10\mu m$ のスピンル型マンガン酸リチウム($Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O_4$)粉末とをそれぞれ公知の方法で合成した。ついで、これらのコバルト酸リチウム($LiCoO_2$)粉末とマンガン酸リチウム($Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O_4$)粉末とを下記の表1に示すような質量比となるように混合して、各混合正極活物質 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ をそれぞれ作製した。この場合、コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)の混合質量比をXとし、スピンル型マンガン酸リチウム($Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O_4$)の混合質量比を $1-X$ とした。

【0017】

【表1】

混合正極活物質の種類	混合正極活物質の混合質量比	
	$LiCoO_2(X)$	$Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O_4(1-X)$
α	0.1	0.9
β	0.3	0.7
γ	0.5	0.5
δ	0.7	0.3
ϵ	0.9	0.1

【0018】2. 正極の作製

ついで、上述のようにして作製された各混合正極活物質 $\alpha \sim \epsilon$ を用い、これらの混合正極活物質 $\alpha \sim \epsilon$ がそれぞれ85質量部で、導電剤としてのカーボンブラックが1

0質量部で、結着剤としてのフッ化ビニリデン系重合体が5質量部となるようにそれぞれ混合して、正極合剤をそれぞれ作製した。ついで、得られた各正極合剤をN-メチルピロリドン(NMP)と混合して正極スラリーとした後、これらの正極スラリーを厚みが $20\mu m$ の正極集電体(アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔)の両面にドクターブレード法により塗布(なお、正極リードを取り付けるために間欠塗布により未塗布部を設けた)して、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した。

【0019】この場合、各正極合剤層を形成するに際して、正極の単位面積当たりの各混合正極活物質 $\alpha \sim \epsilon$ の質量Aが $430g/m^2$ となるように塗布量を調整した。これを乾燥させた後、正極合剤の充填密度が下記の表2に示すような値になるように圧縮ローラを用いて圧延し、所定寸法(例えば幅が $40mm$ で、長さが $280mm$)に切断して、正極 $a1 \sim e1$ をそれぞれ作製した。なお、各正極 $a1 \sim e1$ の各正極合剤の充填密度を下記の表2に示す範囲に変化させた理由は、正極合剤中の各活物質粒子の電気的接触を充放電中も維持できるようにして、コバルト酸リチウムとスピンル型マンガン酸リチウムの混合質量比が異なっても、各正極のサイクル特性に違いを生じさせないためである。

【0020】

【表2】

正極種類	混合正極活物質の種類	コバルト酸リチウムの混合比(X)	混合正極活物質の質量(g/m^2)	正極合剤の充填密度(g/cm^2)
a1	α	0.1	430	2.96
b1	β	0.3	430	3.08
c1	γ	0.5	430	3.20
d1	δ	0.7	430	3.32
e1	ϵ	0.9	430	3.44

【0021】3. 負極の作製

天然黒鉛(Lc値が 150\AA 以上で、d値が 3.38\AA 以下のもの)粉末が95質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末が5質量部となるように混合して負極合剤を調製した後、これをN-メチルピロリドン(NMP)と混合して負極スラリーを調製した。この後、得られた負極スラリーを厚みが $18\mu m$ の負極集電体(銅箔)の両面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の両面に負極合剤層を形成した。この場合、負極合剤層を形成するに際して、下記の表3に示すような負極の単位面積当たりの質量Bとなるように塗布量を調整した。これを乾燥させた後、充填密度が $1.56g/cm^2$ になるように圧縮ローラを用いて所定の厚みになるまで圧延し、所定寸法(例えば幅が $42mm$ で、長さが $300mm$)に切断して負極 $x1 \sim x29$

を作製した。
【0022】

*【表3】

*

負極種類	負極活物質の質量 (g/m ²)	負極充填密度 (g/cm ²)	負極種類	負極活物質の質量 (g/m ²)	負極充填密度 (g/cm ²)
x 1	1 1 5	1. 5 6	x 16	1 9 7	1. 5 6
x 2	1 2 0	1. 5 6	x 17	1 9 9	1. 5 6
x 3	1 3 0	1. 5 6	x 18	2 0 0	1. 5 6
x 4	1 3 5	1. 5 6	x 19	2 0 6	1. 5 6
x 5	1 4 2	1. 5 6	x 20	2 1 0	1. 5 6
x 6	1 4 7	1. 5 6	x 21	2 1 3	1. 5 6
x 7	1 5 5	1. 5 6	x 22	2 1 5	1. 5 6
x 8	1 6 0	1. 5 6	x 23	2 1 7	1. 5 6
x 9	1 6 5	1. 5 6	x 24	2 2 0	1. 5 6
x 10	1 7 0	1. 5 6	x 25	2 2 5	1. 5 6
x 11	1 7 6	1. 5 6	x 26	2 3 0	1. 5 6
x 12	1 8 0	1. 5 6	x 27	2 3 5	1. 5 6
x 13	1 8 3	1. 5 6	x 28	2 4 0	1. 5 6
x 14	1 9 0	1. 5 6	x 29	2 4 6	1. 5 6
x 15	1 9 5	1. 5 6			

【0023】4. リチウム二次電池の作製

ついで、上述のように作製した各正極a1～e1と、上述のようにして作製した各負極x1～x29とをそれぞれ用いて、これらを下記の表4および表5に示すように組み合わせるとともに、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて積層した後、これらを渦巻状にそれぞれ巻回して渦巻状電極群とした。これらをそれぞれ円筒状の金属製外装缶に挿入した後、各集電体から延出する集電タブを各端子に溶接し、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との等体積混合溶媒に、LiPF₆を1モル/リットル溶解した非水電解液を注入した。この後、外装缶の開口部に絶縁バックングを介して正極蓋を取り付けた後、封口してリチウム二次電池A1～A6、B1～B6、C1～C6、D1～D6およびE1～E6をそれぞれ作製した。ここで、正極a1を用いたものをリチウム二次電池A1～A6とし、正極b1を用いたものをリチウム二次電池B1～B6とし、正極c1を用いたものをリチウム二次電池C1～C6とし、正極d1を用いたものをリチウム二次電池D1～D6とし、正極e1を用いたものをリチウム二次電池E1～E6とした。

30※【0024】なお、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネート(EC)にジエチルカーボネート(DEC)を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、ビニレンカーボネート(VC)、ブチレンカーボネート(BC)、γ-ブチロラクトン(GBL)等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(EMC)、1,2-ジエトキシエタン(DEE)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、エトキシメトキシエタン(EME)などの低沸点溶媒との混合溶媒を用いてもよい。また、これらの溶媒に溶解される溶質としては、LiPF₆以外に、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCF₃(CF₂)₃SO₃等を用いてもよい。さらに、ポリマー電解質、ポリマーに非水電解液を含浸させたようなゲル状電解質、固体電解質なども使用できる。

【0025】5. リチウム二次電池の充放電試験

これらの各電池A1～A6、B1～B6、C1～C6、D1～D6およびE1～E6を用いて、室温(約25

※50

℃)で、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、600mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで放電させるという充放電を1サイクルとして、充放電サイクルを繰り返して行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量を容量維持率(容量維持率(%)=(300サイ*

*クル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100)として求める、下記の表4および表5に示すような結果となった。

【0026】

【表4】

電池種類	コバルト酸リチウム混合比(X)	使用正極	正極活物質の質量A(g/m ²)	使用負極	負極活物質の質量B(g/m ²)	質量比B/A	容量維持率(%)
A1	0.1	a1	430	x1	115	0.27	80.0
A2	0.1	a1	430	x2	120	0.28	87.3
A3	0.1	a1	430	x8	160	0.37	88.3
A4	0.1	a1	430	x10	170	0.40	88.8
A5	0.1	a1	430	x12	180	0.42	88.6
A6	0.1	a1	430	x13	183	0.43	81.1
B1	0.3	b1	430	x3	130	0.30	83.9
B2	0.3	b1	430	x4	135	0.31	84.4
B3	0.3	b1	430	x8	160	0.37	91.8
B4	0.3	b1	430	x12	180	0.42	91.7
B5	0.3	b1	430	x14	190	0.44	91.6
B6	0.3	b1	430	x15	195	0.45	81.4
C1	0.5	c1	430	x5	142	0.33	81.3
C2	0.5	c1	430	x6	147	0.34	84.3
C3	0.5	c1	430	x8	160	0.37	88.6
C4	0.5	c1	430	x12	180	0.42	89.9
C5	0.5	c1	430	x17	199	0.46	89.4
C6	0.5	c1	430	x19	206	0.48	81.1

【0027】

※ ※【表5】

電池種類	コバルト酸リチウム混合比(X)	使用正極	正極活物質の質量A(g/m ²)	使用負極	負極活物質の質量B(g/m ²)	質量比B/A	容量維持率(%)
D1	0.7	d1	430	x7	155	0.36	82.0
D2	0.7	d1	430	x8	160	0.37	89.0
D3	0.7	d1	430	x12	180	0.42	90.2
D4	0.7	d1	430	x19	206	0.48	91.8
D5	0.7	d1	430	x21	213	0.50	82.8
E1	0.9	e1	430	x9	165	0.38	80.5
E2	0.9	e1	430	x10	170	0.40	90.1
E3	0.9	e1	430	x17	199	0.46	90.4
E4	0.9	e1	430	x21	213	0.50	91.1
E5	0.9	e1	430	x23	217	0.50	87.4
E6	0.9	e1	430	x24	220	0.51	81.1

【0028】6. 試験結果の検討

上記表4および表5の結果から、コバルト酸リチウムの混合比Xを横軸とし、正極活物質に対する負極活物質の★50

★質量比(B/A)を縦軸としてグラフで表すと図1に示すような結果となった。なお、図1において、容量維持率が84%未満の電池を×印で示し、容量維持率が84

%以上で88%未満の電池を△印で示し、容量維持率が88%以上の電池を○印で示している。

【0029】ここで、図1において、○印および△印と×印とを区画する下限線(図1の下方の実線)を引くと、 $B/A=0.15X+0.26$ という式が得られ、○印および△印と×印とを区画する上限線(図1の上方の実線)を引くと、 $B/A=0.11X+0.41$ という式が得られた。このことから、コバルト酸リチウムの混合比をXとした場合の正極活物質に対する負極活物質の質量比B/Aは、 $0.15X+0.26 \leq B/A \leq 0.11X+0.41$ の関係を有する範囲に規制すると、高容量維持率でサイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0030】ここで、正極活物質に対する負極活物質の質量比B/Aが $0.15X+0.26$ より少なくなると、正極活物質量に対して負極活物質量が相対的に少なくなるため、充電時の正負極活物質の膨張が少なくなる。これは、正極においては、充電時にコバルト酸リチウムは膨張する反面、スピネル型マンガン酸リチウムは収縮して膨張が相殺されるとともに、負極においては、活物質量が少なくなったことで膨張が少なくなったことによる。この結果、充電時の負極合剤層と負極集電体との密着性が低下して、容量維持率(サイクル特性)が低下したと考えられる。また、正極活物質に対する負極活物質の質量比B/Aが $0.11X+0.41$ より多くなると、正極活物質量に対して負極活物質量が相対的に多くなるため、負極合剤層の充放電による体積変化が大きくなって、放電時の正極と負極の対向圧力が必要以上に大きくなり、電解液が搾り出されることにより容量維持率(サイクル特性)が低下すると考えられる。

【0031】さらに、図1において、○印をできる限り多く含むような下限線(図1の下方の破線)を引くと、*

* $B/A=0.372$ という式が得られ、上限線(図1の上方の破線)を引くと、 $B/A=0.0907X+0.419$ という式が得られた。このことから、コバルト酸リチウムの混合比をXとした場合の正極活物質に対する負極活物質の質量比B/Aを、 $0.372 \leq B/A \leq 0.0907X+0.419$ の関係を有する範囲に規制すると、さらに容量維持率が向上してサイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることが可能となる。この場合、正極の単位面積当たりの正極活物質量は 430 g/m^2 であるので、上記の範囲は $160 \leq B \leq 39X+180$ となる。このことは、負極活物質量がこの範囲内であれば、正極と負極の対向圧力がより適正な範囲に維持されるということができる。

【0032】7. 混合正極活物質量の検討

上述においては、正極の単位面積当たりの質量が 430 g/m^2 となるように塗布量を調整した例について検討したが、以下においては、正極の単位面積当たりの質量を変化させた場合について検討した。ここで、上述と同様に各混合正極活物質 $\alpha \sim \epsilon$ を用いて、上述と同様に正極合剤および正極スラリーを調製し、これを厚みが $20 \mu\text{m}$ の正極集電体(アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔)の両面にドクターブレード法により塗布して、正極集電体の両面に正極合剤層を形成した。この場合、各正極合剤層を形成するに際して、正極の単位面積当たりの各混合正極活物質 $\alpha \sim \epsilon$ の質量が 480 g/m^2 となるように塗布量を調整した。これを乾燥させた後、正極合剤の充填密度および厚みが下記の表2に示すような値になるように圧縮ローラを用いて圧延し、所定寸法(例えば幅が 40 mm で、長さが 280 mm)に切断して、正極a2 \sim e2をそれぞれ作製した。

【0033】

【表6】

正極種類	混合正極活物質種類	コバルト酸リチウムの混合比(X)	混合正極活物質の質量(g/m^2)	正極合剤の充填密度(g/cm^3)	正極合剤層の厚み(μm)
a2	α	0.1	480	2.96	162
b2	β	0.3	480	3.08	156
c2	γ	0.5	480	3.20	150
d2	δ	0.7	480	3.32	145
e2	ϵ	0.9	480	3.44	140

【0034】ついで、上述のように作製した各正極a2 \sim e2と、上述と同様の各負極x1 \sim x29とをそれぞれ用いて、これらを下記の表7および表8に示すように組み合わせるとともに、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて積層して、上述と同様に渦巻状電極群とした後に円筒状の金属製外装缶に挿入した。ついで、各集電体から延出する集電タブ※50

※を各端子に溶接し、上述と同様な非水電解液を注入した後、外装缶の開口部に絶縁パッキングを介して正極蓋を取り付けて、封口してリチウム二次電池A7 \sim A13、B7 \sim B13、C7 \sim C12、D7 \sim D11およびE7 \sim E12をそれぞれ作製した。

【0035】これらの各電池A7 \sim A13、B7 \sim B13、C7 \sim C12、D7 \sim D11およびE7 \sim E12を

(8)

特開2002-289175

13

14

用いて、室温（約25℃）で、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、600mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで放電させるという充放電を1サイクルとして、充放電サイクルを繰り返して行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量を容量維持率（容量維持率*

*（％）＝（300サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100）として求める、下記の表7および表8に示すような結果となった。

【0036】

【表7】

電池 種類	コバルト酸 リチウム混 合比(X)	使用 正極	正極活物 質の質量 A (g/m ²)	使用 負極	負極活物 質の質量 B (g/m ²)	質 量 比 B / A	容 量 維 持 率 (%)
A7	0.1	a2	480	x3	130	0.27	82.7
A8	0.1	a2	480	x4	135	0.28	87.6
A9	0.1	a2	480	x8	160	0.33	88.8
A10	0.1	a2	480	x10	170	0.35	91.8
A11	0.1	a2	480	x13	183	0.38	91.8
A12	0.1	a2	480	x18	200	0.42	84.6
A13	0.1	a2	480	x19	206	0.43	80.2
B7	0.3	b2	480	x5	142	0.30	80.4
B8	0.3	b2	480	x6	147	0.31	85.5
B9	0.3	b2	480	x8	160	0.33	91.3
B10	0.3	b2	480	x12	180	0.38	89.8
B11	0.3	b2	480	x14	190	0.40	88.9
B12	0.3	b2	480	x20	210	0.44	86.4
B13	0.3	b2	480	x22	215	0.45	82.2
C7	0.5	c2	480	x7	155	0.32	82.0
C8	0.5	c2	480	x8	160	0.33	88.1
C9	0.5	c2	480	x12	180	0.38	91.5
C10	0.5	c2	480	x16	197	0.41	91.6
C11	0.5	c2	480	x24	220	0.46	84.9
C12	0.5	c2	480	x25	225	0.47	81.9

【0037】

※ ※【表8】

15

16

電池 種類	コバルト酸 リチウム混 合比(X)	使用 正極	正極活物質 A (g/m ²)	使用 負極	負極活物質 B (g/m ²)	質 量 比 B/A	容 量 維 率 (%)
D 6	0.7	d 2	480	x 10	170	0.35	83.4
D 7	0.7	d 2	480	x 11	176	0.37	91.3
D 8	0.7	d 2	480	x 14	190	0.40	90.1
D 9	0.7	d 2	480	x 19	206	0.43	90.1
D 10	0.7	d 2	480	x 26	230	0.48	86.9
D 11	0.7	d 2	480	x 27	235	0.49	82.6
E 7	0.9	e 2	480	x 13	183	0.38	80.3
E 8	0.9	e 2	480	x 14	190	0.40	89.8
E 9	0.9	e 2	480	x 16	197	0.41	90.8
E 10	0.9	e 2	480	x 21	213	0.44	89.1
E 11	0.9	e 2	480	x 28	240	0.50	87.0
E 12	0.9	e 2	480	x 29	246	0.51	81.4

【0038】上記表7および表8の結果から、コバルト酸リチウムの混合比Xを横軸とし、正極活物質に対する負極活物質の質量比(B/A)を縦軸としてグラフで表すと図2に示すような結果となった。なお、図2において、容量維持率が84%未満の電池を×印で示し、容量維持率が84%以上で88%未満の電池を△印で示し、容量維持率が88%以上の電池を○印で示している。

【0039】ここで、図2において、○印および△印と×印とを区画する下限線(図2の下方の実線)を引くと、 $B/A = 0.15X + 0.26$ という式が得られ、○印および△印と×印とを区画する上限線(図2の上方の実線)を引くと、 $B/A = 0.11X + 0.41$ という式が得られた。このことから、コバルト酸リチウムの混合比をXとした場合の正極活物質に対する負極活物質の質量比B/Aは、 $0.15X + 0.26 \leq B/A \leq 0.11X + 0.41$ の関係を有する範囲に規制すると、高容量維持率でサイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。なお、この範囲は図1で求めた範囲と一致する。このことは、正極の単位面積当たりの質量を変化させても、正極活物質に対する負極活物質の質量比(B/A)の好ましい範囲は等しいことを意味している。

【0040】さらに、図2において、○印のみを含むように下限線(図2の下方の破線)を引くと、 $B/A = 0.333$ という式が得られ、上限線(図2の上方の破線)を引くと、 $B/A = 0.0813X + 0.375$ という式が得られた。このことから、コバルト酸リチウムの混合比をXとした場合の正極活物質に対する負極活物質の質量比B/Aを、 $0.333 \leq B/A \leq 0.0813X + 0.375$ の関係を有する範囲に規制すると、さらに高容量維持率でサイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることが可能となる。この場合、正極の単位面積当たりの正極活物質は 480 g/m^2 であるので、上

*記の範囲は $160 \leq B \leq 39X + 180$ となり、図1で求めた範囲と一致する。

20 【0041】9. 負極の厚みの検討

上述と同様な天然黒鉛(Lc値が 150 \AA 以上で、d値が 3.38 \AA 以下のもの)粉末を用いて、上述と同様に負極スラリーを調製した後、これを厚みが $18 \mu\text{m}$ の負極集電体(銅箔)の両面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の両面に負極合剤層を形成した。この場合、負極合剤層を形成するに際して、下記の表9に示すような負極の単位面積当たりの質量となるように塗布量を調整した。これを乾燥させた後、圧縮ローラを用いて負極合剤層が表9に示すような厚みになるまで圧延し、所定寸法(例えば幅が 42 mm で、長さが 300 m)に切断して負極x30~x47を作製した。なお、下記の表9には、上述した負極x10, x12, x14, x16の結果も併せて示している。

【0042】

【表9】

40

30

*50

(10)

特開2002-289175

17

負極種類	負極活物質の質量 (g/m ²)	負極合剤層の厚み (μm)
x30	170	81
x31	170	86
x10	170	115
x32	170	158
x33	170	163
x34	180	86
x35	180	92
x36	180	97
x12	180	115
x37	180	159
x38	180	160
x39	180	165
x40	190	97
x41	190	102
x14	190	122
x42	190	162
x43	190	168
x44	197	101
x45	197	106
x16	197	126
x46	197	163
x47	197	168

18

*【0043】について、上述のように作製した各正極a2～e2と、上述のようにして作製した各負極x30～x47とをそれぞれ用いて、これらを下記の表10に示すように組み合わせるとともに、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて積層して、上述と同様に渦巻状電極群とした後に円筒状の金属製外装缶に挿入した。ついで、各集電体から延出する集電タブを各端子に溶接し、上述と同様な非水電解液を注入した後、外装缶の開口部に絶縁パッキングを介して正極蓋を取り付けて、封口してリチウム二次電池A14～A17、B14～B17、C13～C16、D12～D15およびE13～E16をそれぞれ作製した。

10 【0044】これらの各電池A14～A17、B14～B17、C13～C16、D12～D15およびE13～E16を用いて、室温（約25℃）で、60mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、600mAの放電電流で電池電圧が3.1Vになるまで放電させるという充放電を1サイクルとして、充放電サイクルを繰り返して行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量を容量維持率（容量維持率（%）＝（300サイクル目の放電容量／1サイクル目の放電容量）×100）として求める、下記の表10および表11に示すような結果となった。

【0045】

【表10】

電池種類	コバルト酸リチウム 混合比 (X)	使用正極	正極合剤層の厚み a (μm)	使用負極	負極合剤層の厚み b (μm)	厚み比 b/a	容量維持率 (%)
A14	0.1	a2	162	x30	81	0.50	88.7
A15	0.1	a2	162	x31	86	0.53	89.7
A10	0.1	a2	162	x10	115	0.71	91.8
A16	0.1	a2	162	x32	158	0.97	91.3
A17	0.1	a2	162	x33	163	1.01	88.1
B14	0.3	b2	156	x34	86	0.55	88.8
B15	0.3	b2	156	x35	92	0.59	90.2
B10	0.3	b2	156	x12	115	0.74	89.8
B16	0.3	b2	156	x37	159	1.02	90.1
B17	0.3	b2	156	x39	165	1.06	88.6
C13	0.5	c2	150	x35	92	0.61	88.1
C14	0.5	c2	150	x36	97	0.65	90.2
C9	0.5	c2	150	x12	115	0.77	91.5
C15	0.5	c2	150	x38	160	1.07	90.1
C16	0.5	c2	150	x39	165	1.10	88.0

*

【0046】

※50※【表11】

19

20

電池 種類	コバルト 酸リチウム 混合比(X)	使用 正極	正極合剤 層の厚み a (μm)	使用 負極	負極合剤 層の厚み b (μm)	厚み比 b/a	容量 維持 (%)	維 率
D12	0.7	d2	145	x40	97	0.67	88.5	
D13	0.7	d2	145	x41	102	0.71	90.4	
D8	0.7	d2	145	x14	122	0.84	90.1	
D14	0.7	d2	145	x42	162	1.12	89.5	
D15	0.7	d2	145	x43	168	1.16	88.8	
E13	0.9	e2	140	x44	101	0.72	88.3	
E14	0.9	e2	140	x45	106	0.76	89.8	
E9	0.9	e2	140	x16	126	0.90	90.8	
E15	0.9	e2	140	x46	163	1.17	90.0	
E16	0.9	e2	140	x47	168	1.20	88.1	

【0047】上記表10および表11の結果から、コバルト酸リチウムの混合比Xを横軸とし、正極合剤層の厚みに対する負極合剤層の厚みの比(b/a)を縦軸としてグラフで表すと図3に示すような結果となった。なお、図3において、容量維持率が89%未満の電池を×印で示し、容量維持率が89%以上の電池を○印で示している。

【0048】ここで、図3において、○印と×印を区画する下限線(図3の下方の実線)を引くと、 $b/a = 0.29X + 0.5$ という式が得られ、○印と×印を区画する上限線(図3の上方の実線)を引くと、 $b/a = 0.25X + 0.95$ という式が得られる。このことから、コバルト酸リチウムの混合比をXとした場合の正極合剤層の厚みに対する負極合剤層の厚みの比(b/a)は、 $0.29X + 0.5 \leq b/a \leq 0.25X + 0.95$ の関係の有する範囲に規制すると、高容量維持率でサイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることが可能となる。

【0049】上述したように、本発明においては、正極の単位面積当たりの正極活物質の質量をAとし、負極の単位面積当たりの負極活物質の質量をBとし、かつ混合正極活物質中のコバルト酸リチウムの質量比をXとした場合に、正極活物質の質量Aに対する負極活物質の質量Bの質量割合(B/A)が $0.15X + 0.26 \leq B/A \leq 0.11X + 0.41$ の範囲になるように規制している。このため、充電時に正負極活物質が膨張し、また正極活物質のスピンル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの混合比が変化して、正極活物質の膨張の幅が変化しても、正極と負極の対向圧力は適度に調整されるため、負極合剤と負極集電体との密着性が低下することが抑制できるようになる。また、放電時に、正負極活物質が収縮しても、負極の活物質量が調整されているため、放電時の正負極の対向圧力が必要以上に小さくなることを抑制できるようになる。この結果、高容量維持率でサイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られるよ*50

*うになる。

【0050】なお、上述した実施の形態においては、スピネル型マンガン酸リチウムとして $Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O_4$ を用いる例について説明したが、スピネル型マンガン酸リチウムとしては、組成式が $Li_{1+x}Mn_{2-y}MzO_4$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0.54 \leq ((1+X)+Z)/(2-Y) \leq 0.62$ で、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ で、 $Y \leq 0.5$ で、 $0 \leq Z \leq 0.1$ である)で表される組成のものも同様な結果が得られる。このうち、特に優れた高温特性(高温での充放電サイクル、高温保存性等)を示すためには、Mg添加系あるいはAl添加系のものを用いるのが望ましい。

【0051】また、上述した実施の形態においては、コバルト酸リチウムとして $LiCoO_2$ を用いる例について説明したが、コバルト酸リチウムとしては、組成式が $LiCo_{1-x}MxO_2$ (但し、MはB, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Al, In, Nb, Mo, W, Y, Rhから選択される少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq X \leq 0.1$ である)で表される組成のものも同様な結果が得られる。このうち、特に優れた放電特性を示すためには、Cr添加系、Mn添加系、Al添加系、Ti添加系のものを用いるのが望ましい。

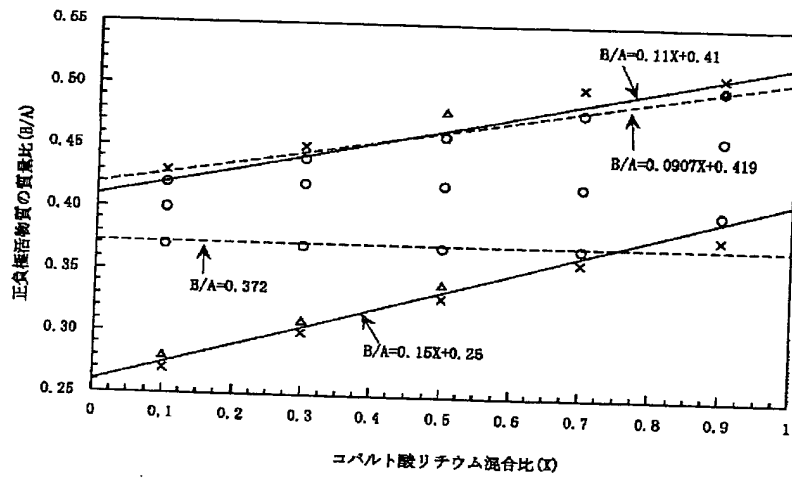
【図面の簡単な説明】

【図1】正極の単位面積当たりの質量を430g/m²とした場合の正極活物質のコバルト酸リチウムの混合比と正負極活物質の質量比の関係を示す図である。

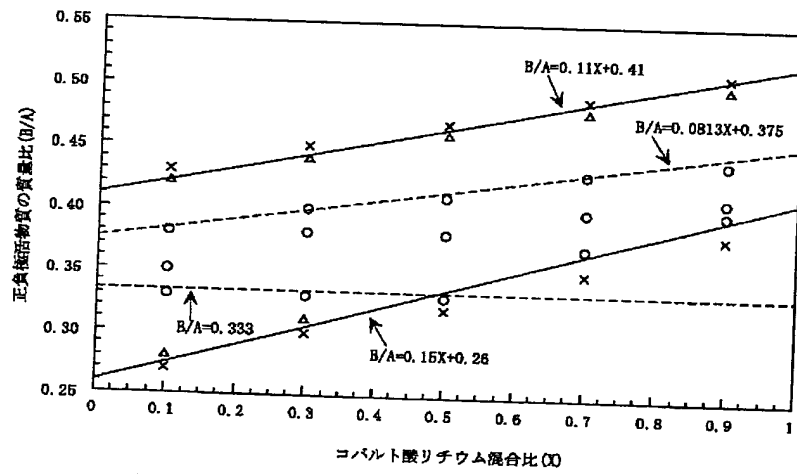
【図2】正極の単位面積当たりの質量を480g/m²とした場合の正極活物質のコバルト酸リチウムの混合比と正負極活物質の質量比の関係を示す図である。

【図3】コバルト酸リチウムの混合比と正負極活物質層の厚み比との関係を示す図である。

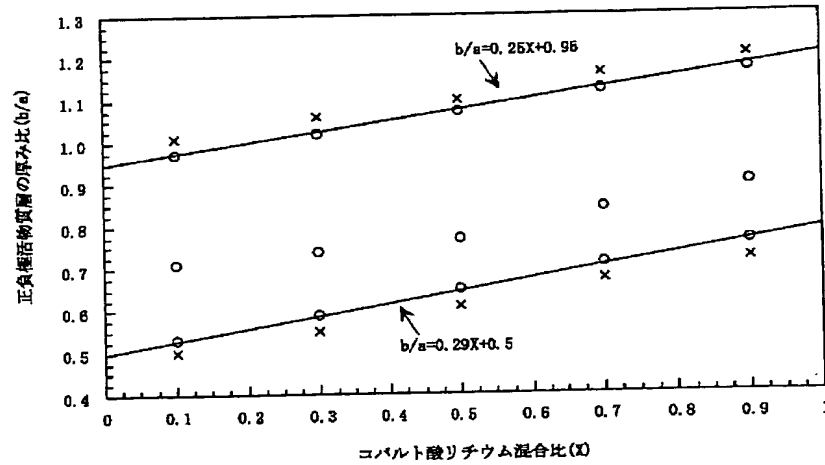
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK19 AL07
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
BJ02 BJ14 CJ08 CJ28 HJ00
HJ02 HJ04
5H050 AA07 AA08 BA17 CA00 CA01
CA08 CA09 CA29 CB08 DA02
DA03 FA05 GA10 GA27 HA00
HA02 HA04

THIS PAGE BLANK (USPTO)